

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2000-117106
(43) Date of publication of application : 25.04.2000

(51) Int.CI. B01J 23/58
B01D 53/94
B01J 21/16

(21) Application number : 10-293852 (71) Applicant : ICT:KK
INTERNATL CATALYST TECHNOL
INC
(22) Date of filing : 15.10.1998 (72) Inventor : Hori Masao
Horiuchi Makoto

(54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST FOR LEAN BURN ENGINE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve high temperature heat resistance and poisoning resistance while a removal efficiency of NOx is raised by preparing an exhaust gas cleaning catalyst by adding a refractory inorganic oxide supporting platinum, a cerium containing oxide supporting palladium, and alkali metal compounds or the like.

SOLUTION: An exhaust gas cleaning catalyst which is suitably used for a lean burn gasoline engine of an automobile is manufactured by forming in a three dimensional structure a product made by grinding and mixing a refractory inorganic oxide supporting partly or wholly platinum, a cerium-containing oxide partly or wholly supporting palladium, and alkali metal compounds and/or alkali earth metal compounds, or by coating a refractory three dimensional structure with the product. As the refractory inorganic oxide to be used, aluminum, zirconium, titanium or silicon or the like are mentioned. Further, as the cerium-containing oxide, cerium oxide, cerium, zirconium, yttrium or the like are mentioned.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-117106

(P2000-117106A)

(43)公開日 平成12年4月25日(2000.4.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 23/58	Z A B	B 0 1 J 23/58	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		21/16	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/16		B 0 1 D 53/36	1 0 2 B 1 0 2 H

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-293852

(22)出願日 平成10年10月15日(1998.10.15)

(71)出願人 593024380

株式会社アイシーティー

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(71)出願人 395016659

インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコーポレイテッド
INTERNATIONAL CATALYST TECHNOLOGY, INC.
アメリカ合衆国 07660 ニュージャージー州 リッジフィールドパーク、チャレンジャー ロード 65

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【課題】 本発明は、希薄燃焼エンジンの排気ガス浄化用触媒に関する。

【解決手段】 a) 白金を担持した耐火性無機酸化物と、b) パラジウムを担持したセリウム含有酸化物と、c) アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物を含有する希薄燃焼エンジンの排気ガス浄化用触媒及びこの触媒の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、 b) パラジウムを一部または全体に担持したセリウム含有酸化物と、 c) アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物とを含有することを特徴とする希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記耐火性無機酸化物が、アルミニウム、ジルコニウム、チタンおよび珪素よりなる元素群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物、数種類の元素の複合酸化物、または数種類の元素の酸化物の混合物である、請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 前記セリウム含有酸化物が、セリウム酸化物と、ジルコニウム、イットリウムおよび希土類元素(セリウムを除く)よりなる群から選ばれた1種以上の元素の酸化物との複合物および／または混合物である、請求項1又は請求項2に記載の触媒。

【請求項4】 前記アルカリ金属及び／またはアルカリ土類金属が、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる元素群から選ばれた少なくとも1種の元素の酸化物またはその混合物である、請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項5】 前記アルカリ金属及び／またはアルカリ土類金属が、前記白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物および前記パラジウムを一部または全体に担持したセリウム含有酸化物との混合物の一部又は全体に担持または混合されている、請求項1～4のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項6】 前記構成成分a), b), c)が、耐火性三次元構造体に被覆されている請求項1～5のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項7】 a) 白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、 b) パラジウムを一部または全体に担持したセリウム含有酸化物と、 c) アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物とを粉碎、混合したものと、 1) 三次元構造体に成形するか、 2) または耐火性三次元構造体に被覆することを特徴とする希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項8】 a) 白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、 b) パラジウムを一部または全体に担持したセリウム含有酸化物を粉碎、混合したものと、 1) 三次元構造体に成形するか、 2) または耐火性三次元構造体に被覆した後に、 c) アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物の塩を得られた被覆物に担持することを特徴とする希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主に自動車の駆動

機関として利用される希薄燃焼式ガソリンエンジンの排気ガスの浄化用触媒およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、自動車等の駆動機関において、燃費向上のために希薄燃焼式ガソリンエンジンの導入が検討されている。この場合、燃費向上のため定速運転時は燃料に対して空気導入量が過剰な状態で運転される。従来のガソリンエンジンでは、空燃比(燃料と空気の重量比：以下、A/Fという)が14.6前後で運転される。

10 この比率を理論空燃比といい、燃料中の酸素と被酸化物とは化学量論的に等量関係にあるため、完全な燃焼を行った場合には、未燃物と酸素が排気ガス中に残留しない。

【0003】 従来、エンジン排気ガス浄化用に各種の触媒が検討されてきた。このうち、理論空燃比付近で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を同時に除去するいわゆる三元触媒は、過剰の酸化雰囲気での窒素酸化物浄化能について考慮されていない。このため、定速走行時に酸素過剰雰囲気となる希薄燃焼式ガソリンエンジンにおいては、窒素酸化物の浄化が困難である。

【0004】 また、内燃機関のうち、ディーゼルエンジン、ボイラーオンにおいて、窒素酸化物を除去する場合、アンモニア、水素または一酸化炭素等の還元剤を用いる方法が一般的である。しかし、この方法においては、未反応の還元剤の回収、処理のため特別な装置が必要になるという問題がある。

【0005】 最近、窒素酸化物の除去方法として、銅イオンを含有する結晶性アルミノ珪酸塩からなるNO_x分解触媒を用いる方法が提案されている(特開昭60-125250号公報、米国特許4,297,328号明細書)が、これは単に一酸化窒素(NO)が窒素(N₂)と酸素(O₂)とに分解可能であることが示されているにすぎず、実際の排気ガス条件下で有効に窒素酸化物を除去することは困難である。

【0006】 また、特開昭63-100919号公報には、炭化水素の存在下に酸化雰囲気下で銅含有触媒を用いて排気ガスを処理するとNO_xと炭化水素との反応が優先的に促進され、NO_xが効率よく除去できることが記載されている。この方法において使用される炭化水素は排気ガス中に含まれている炭化水素でも、あるいは外部から必要に応じて添加する炭化水素でもよいとされ、その具体的な様として、排気ガスを先ず銅含有触媒に接触させてNO_xを除去し、次いで酸化触媒に接触させて炭化水素、一酸化炭素などを除去する方法も開示されている。しかし、この方法は、窒素酸化物を除去しうる温度が高く、低温時にはその効果が少ないものである。

【0007】 さらに、上記触媒は耐熱性に劣り、高温の排気ガスに曝されるとNO_x分解性能が低下するため、この対策として上記触媒を並列に配置し、排気ガスが高温になった時、酸化触媒あるいは三元触媒側へバイパス

させる方法が開示されている（特開平1-171625号公報）。

【0008】国際公開 WO 94/25143号公報には、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属とリチウム、ナトリウム、カルシウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属の化合物からなる触媒活性成分と耐火性無機酸化物からなる触媒を用い、還元物質を間欠的に導入して排気ガス中の窒素酸化物を除去する方法が開示されている。この方法は、触媒活性成分を耐火性無機酸化物上に局在せずに均一に混合した状態を開示するだけである。

【0009】特開平8-117600号公報には、アルミナ坦体と、触媒貴金属が担持されたセリアからなる貴金属坦持坦体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素などからなるNO_x吸収材とからなり、該アルミナ坦体中に該貴金属坦持坦体とNO_x吸収材が均一に分散されている排気ガス浄化用の触媒が開示されている。この触媒では、貴金属が全てセリアに坦持されている。

【0010】種々の触媒が提案されているが、希薄燃焼エンジンの排気ガス中のNO_xを効率よく分解除去し、しかも高温耐熱性に優れた窒素酸化物分解用触媒は開発されていないのが現状である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はNO_xを効率よく除去し、優れた高温耐熱性と耐被毒性を有する窒素酸化物除去用触媒およびその製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために銳意研究の結果、a) 白金を担持した耐火性無機酸化物と、b) パラジウムを担持したセリウム含有酸化物と、c) アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物とを含有する希薄燃焼エンジンの排気ガス浄化用触媒を見出した。

【0013】また、本発明の目的は、a) 白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、b) パラジウムを一部または全体に担持したセリウム含有酸化物と、c) アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物とを粉碎、混合したものを、1) 三次元構造体に成形するか、2) または耐火性三次元構造体に被覆することを特徴とする希薄燃焼エンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法により達成される。

【0014】さらに、本発明の目的は、a) 白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、b) パラジウムを一部または全体に担持したセリウム含有酸化物を粉碎、混合したものを、1) 三次元構造体に成形するか、2) または耐火性三次元構造体に被覆した後に、c) アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物の塩を担持することを特徴とする希薄燃焼エンジ

ンの排気ガス浄化用触媒の製造方法により達成される。

【0015】

【発明の実施の形態】希薄燃焼エンジンの排気ガスの浄化において、本発明の触媒によれば、酸化条件下でHC、CO、およびNO、N₂OなどのNO_xを酸化するとともにNO₂を吸着し、還元条件下で排気ガス中のHCを還元剤として吸着したNO₂を還元または分解するとともに吸着した酸素を利用してCOを酸化し、前記排気ガスを浄化できる。ここで、燃費向上のために、通常、燃料に対して空気導入量が過剰な酸化状態で運転されるが、NO_xを低減するために短時間還元雰囲気を繰り返す、例えば、酸化状態が60秒に対して還元状態が2～5秒程度が好ましい。

【0016】希薄燃焼エンジンの排気ガスとは、少なくとも低速走行時に空気／燃料(A/F)比で1.5以上で使用される排気ガスが好ましく、さらにストイキオメトリー付近とリーンとを繰り返し変動する状態で排気される排気ガスであることがより好ましい。

【0017】a) 白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物に用いる耐火性無機酸化物としては、セリウム酸化物を除いて、通常、触媒担体として用いられるものであれば、いずれもよく、例えば α -アルミナ、もしくは γ 、 δ 、 η 、 θ 等の活性アルミナ、チタニア、もしくはジルコニア、チタニアージルコニア等を用いることができるが、好ましくはアルミニウム、ジルコニウム、チタンまたは珪素の酸化物、複合酸化物またはこれらの混合物、特に好ましくは活性アルミナである。白金を一部に担持する場合には、白金を含む耐火性無機酸化物の重量に対し、最大20重量%まで白金を含まない耐火性無機酸化物を含んでいてもよい。

【0018】白金としては、触媒活性を呈するものであれば特に限定はされないが、白金金属、白金酸化物、白金黒などが例示できる。

【0019】また、これらの耐火性無機酸化物は、通常、BET表面積が5～500m²/g、好ましくは50～200m²/gの範囲であることが好ましい。

【0020】白金は、通常、耐火性無機酸化物の一部に、または全体に均一に担持すればよいが、分散性の観点から均一担持の方が好ましい。

【0021】白金の使用量は、通常、完成触媒1リットル当たり0.1～20g、好ましくは0.5～10g、最も好ましくは1～5gである。使用量が0.1g未満では初期及び耐久後の十分な酸化活性が得られず、他方、20gを越えると使用量に比例して十分な酸化活性が得られないために好ましくない。また、耐火性無機酸化物の使用量は、通常、完成触媒1リットル当たり10～500g、好ましくは50～400g、最も好ましくは100～300gが望ましい。使用量が10g未満で

は白金が十分に分散できず白金が凝集する恐れがあり、他方、500 gを越えると白金の密度が低くなり十分な酸化活性が得られず、さらに排気の圧力損失が高くなる等の不都合が生ずることから好ましくない。ここで、完成触媒1リットル当たりの構成成分の使用量とは、触媒成分自体を成型した場合は、その成型体自体の体積を基準とし、また、耐火性三次元構造体に構成成分を担持した場合は、三次元構造体の体積を基準として表示する。

【0022】本発明で用いられる酸化活性を有する成分は、主に、酸化雰囲気下で、NO_xを含有する排気ガスと接触することにより、排気ガス中にNO_x成分として高い割合で存在するNO、N₂OなどをNO₂に酸化または活性化する役割を担う。

【0023】b) パラジウムを一部または全体に担持したセリウム含有酸化物に用いるセリウム含有酸化物としては、セリウム酸化物単独、およびセリウムとジルコニウム、イットリウムおよび希土類元素（セリウムを除く）よりなる群から選ばれた1種以上の元素とからなる酸化物、それらの混合物、複合酸化物または酸化物と複合酸化物との混合物が挙げられるが、中でも耐熱性の観点からセリウム-ジルコニウム複合酸化物が好ましい。パラジウムを一部に担持する場合には、パラジウムを含むセリウム含有酸化物の重量に対し、最大50重量%までパラジウムを含まないセリウム含有酸化物を含んでいてもよい。セリウムとその他の材料を組み合わせる場合には、酸化物として、セリウム100 g当たり20～400 gの範囲が好ましい。この範囲をはずると酸化セリウムの酸素の吸着、放出能が十分に発揮できなくなるからである。ここで、希土類元素としては、スカンジウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジムなどが例示できる。

【0024】パラジウムとしては、触媒活性を呈するものであれば特に限定はされないが、パラジウム金属、パラジウム酸化物、パラジウム黒などが例示できる。

【0025】また、ジルコニウム、イットリウムおよび希土類元素（セリウムを除く）の酸化物は、BET表面積が、それぞれ、通常、1～300 m²/g、好ましくは10～150 m²/gの範囲であることが望ましい。

【0026】パラジウムは、通常、セリウム含有酸化物の一部に、または全体に均一に担持すればよいが、分散性の観点から均一担持の方が好ましい。

【0027】パラジウムの使用量は、通常、完成触媒1リットル当たり0.1～50 g、好ましくは0.5～30 g、最も好ましくは1～20 gである。使用量が0.1 g未満では初期及び耐久後の十分な酸化還元活性が得られず、他方、50 gを越えると使用量に比例して十分な酸化還元活性が得られないために好ましくない。また、セリウム含有酸化物の使用量は、通常、完成触媒1リットル当たり0.5～500 g、好ましくは1～200 g、最も好ましくは5～100 gが好ましい。使用量

が0.5 g未満ではパラジウムが十分に分散することができず、また、十分に酸素を吸着することができず、他方、500 gを越えるとパラジウムの密度が低くなり十分な還元活性が得られず、さらに排気の圧力損失が高くなる等の不都合が生ずるから好ましくない。

【0028】本発明で用いられる還元成分は、主に、還元雰囲気下、吸着したNO₂を排気ガス中に含まれるHCを還元剤として還元または分解するとともに、排気ガス中に含まれるCOをセリアに吸着した酸素を利用して酸化する役割を担う。また、ロジウム等の貴金属は酸素雰囲気で容易に酸化して酸化物となり、触媒活性を容易に失活する恐れがあり、特に酸素を吸着、放出する作用を有するセリアとともに使用すると酸素との接触する確率が多くなりその傾向が強い。しかし、本発明の触媒においては、貴金属として酸素に対する高温耐性を有するパラジウムだけを使用するので、触媒の失活の恐れもない。

【0029】c) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物としては、酸化、活性されたNO_x、特にNO₂を吸着する能力を有するものであれば、特に限定はされないが、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムよりなる元素群から選ばれる少なくとも1種の酸化物またはそれらの混合物が好ましい。

【0030】アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物の使用量は、通常、完成触媒1リットル当たり0.1～200 g、好ましくは0.5～150 g、最も好ましくは1～100 gが好ましい。使用量が0.1 g未満では酸化条件下ではNO₂を十分に吸着することができず、また、還元条件下ではパラジウムの酸化活性を十分に抑制することができず、優先的にCOおよびHCが酸化し、他方、200 gを越えるとパラジウムによる酸化活性の抑制が大となり、COおよびHCが酸化活性が低下し、さらにNO_xの浄化活性も低下し、さらに排気の圧力損失が高くなる等の不都合が生ずるから好ましくない。

【0031】本発明で用いられるNO₂を吸着する成分は、主に、酸化雰囲気下で、酸化または活性化されたNO₂を吸着する役割を担う。

【0032】吸着したNO₂の吸着量の測定は、例えば、以下のような予備実験で確認することができる。吸着量は、本発明の触媒を用いて処理する条件下、直接内燃機関において、または内燃機関からの排気ガスの温度、組成、流量等を模倣した机上の装置において測定することができる（国際公開 WO 94/25143号公報に記載の方法など）。

【0033】最初に、前方と後方に窒素酸化物の分析計を設置した触媒充填層に本発明にかかる触媒を所定量充填する。次いで、触媒の使用条件下的排気ガス温度及び流量に設定した酸素と窒素の混合ガスを流し、十分安定

させた後、触媒の使用条件下での窒素酸化物を濃度を含有するガスに切り替えて触媒充填層に導入する。触媒充填層の後方に設置した窒素酸化物の分析計により窒素酸化物濃度の変化が生じなくなるまで連続的に測定し、触媒充填層の前方、後方の窒素酸化物濃度を差を積算し、この量を持って触媒の窒素酸化物吸着量とすることができる。

【0034】触媒によっては、窒素酸化物の吸着量の測定時において窒素酸化物を分解するものがあり、このような触媒についての吸着量測定は、触媒充填層の前方の窒素酸化物の濃度を基準とすることができないため、それに代えて、上記吸着量の測定時において触媒充填層の後方の窒素酸化物が定常値を示す値を用い、前記同様に吸着量を算出する。

【0035】上記触媒成分a)、b)、c)の関係は、a)白金を一部または全体に坦持した耐火性無機酸化物とb)パラジウムを一部または全体に坦持したセリウム含有酸化物とが均一に分散混合し、さらにc)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物がa)、b)の一部若しくは全体に坦持されることが好ましく、なかでもNO₂吸着率の観点から全体に坦持される方が好ましい。

【0036】触媒成分の使用量a)、b)、c)は、通常、完成触媒1リットル当たり50～500g、好ましくは100～300g、最も好ましくは150～250gである。使用量が50g未満では初期及び耐久後の十分な触媒性能が得られず、他方、300gを越えると使用量に比例して十分な触媒活性が得られず、排気の圧力損失等の不都合を生ずるために好ましくない。

【0037】通常、本発明に用いる触媒の具体的な態様を示すと、(1)触媒自体を所定の形状、例えば球状、円柱状に成形し用いる方法、(2)耐火性三次元構造体といわれる担体、例えばハニカムモノリス担体、フォーム状の担体、コルゲート状の担体等であり、その材質はセラミック製、メタル製のものが好ましく、これに構成成分を被覆して用いる方法などが挙げられる。

【0038】以下、触媒を調製する方法を記載する。

【0039】(1)触媒組成物自体を触媒とする場合、(イ)触媒組成物を十分混合した後、円柱、球状等に成形して触媒とする方法、(ロ)耐火性無機物を予め所定の形状(例えば球状あるいは円柱状)に成形した後、触媒物質を被覆する方法等がある。

【0040】(2)一体構造体あるいは不活性無機質担体(以下、「一体構造体等」という)を用いる場合、

(イ)触媒組成物を一括してボールミル等に入れ、湿式粉碎し、水性スラリーとし、一体構造体等を浸漬し、乾燥、焼成する方法、(ロ)耐火性無機酸化物をボールミル等により湿式粉碎し、水性スラリーとし、一体構造体等を浸漬し、乾燥、焼成する。次いで、耐火性無機酸化物を被覆した一体構造体をアルカリ金属および/またはア

ルカリ土類金属含有の水溶液に浸漬し、乾燥、焼成する方法などがある。このうち、一体構造体等に被覆する方法が望ましい。

【0041】一体構造体等としては、ペレット状、ハニカム坦体等が挙げられるが一体成型のハニカム構造体が好ましく、例えばモノリスハニカム坦体、メタルハニカム坦体、プラグハニカム坦体などを挙げができる。

【0042】モノリス坦体としては、通常、セラミックハニカム坦体と称されるものであればよく、特にコージエライト、ムライト、 α -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ベタライト、スピジュメン、アルミニオシリケート、マグネシウムシリケート等を材料とするハニカム坦体が好ましく、なかでもコージエライト質のものが特に好ましい。その他、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金等のごとき酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて一体構造体としたものが用いられる。

【0043】これらモノリス坦体は、押出成型法やシート状素子を巻き固める方法などで製造される。そのガス通過口(セル形状)の形は六角形、四角形、三角形またはコルゲーション形のいずれであってもよい。セル密度(セル数/単位断面積)は100～600セル/平方インチであれば十分に使用可能であり、好ましくは200～500セル/平方インチである。

【0044】本発明において、構成成分を被覆する方法としては、特に限定されるものではないが、通常の含浸方法が好適に用いられる。

【0045】まず、所定量の白金の硝酸塩等の塩を含有する水溶液に所定量のアルミナなどの耐火性無機酸化物粉末を投入して含浸させた後、通常、80～250℃で乾燥し、次いで、通常、300～850℃の温度で0.5～5時間焼成して白金を坦持した耐火性無機酸化物を得る。

【0046】別に、所定量のパラジウムの硝酸塩等の塩を含有する水溶液に所定量のセリアとジルコニアの複合酸化物などのセリウム含有酸化物粉末を投入して含浸させた後、通常80～250℃で乾燥し、次いで、通常、300～850℃の温度で0.5～5時間焼成してパラジウムを坦持したセリウム含有酸化物を得る。

【0047】さらに、アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物としては、バリウムなどの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩または酢酸塩等を用いることができる。

【0048】得られた白金を坦持した耐火性無機酸化物、パラジウムを一部または全体に坦持したセリウム含有酸化物およびアルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物の粉体を所定の割合で水等を加えて湿式粉碎してスラリーとし、このスラリーにハニカム坦体などの耐火性三次元構造体を浸漬し、余分なスラリー

を除去した後、通常、80～250℃の温度で乾燥し、必要により300～800℃で0.5～3時間焼成して完成触媒を得る。

【0049】また、上記白金を担持した耐火性無機酸化物とパラジウムを担持したセリウム含有酸化物とのスラリーを調整してハニカム構造体に塗布して乾燥し、必要により焼成し、その後、白金を担持した耐火性無機酸化物とパラジウムを担持したセリウム含有酸化物とを被覆した一体構造体をアルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物、例えばバリウムなどの炭酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩または酢酸塩等の水溶液に浸漬して所定量担持した後、乾燥、必要により焼成してもよい。

【0050】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

【0051】実施例1

BET表面積100m²/gを有する活性アルミナ100gに白金1gを含むジニトロジアミノ白金硝酸水溶液を加え、混合し、その後、120℃で2時間乾燥し、粉碎し、500℃で2時間焼成し、原料粉体aを得た。一方、BET表面積80m²/gを有する酸化ジルコニア40gにセリウムを酸化セリウム換算で10g含有する硝酸セリウム水溶液を加え、混合し、その後、120℃で2時間乾燥し、粉碎し、500℃で2時間焼成し、原料粉体b'を得た。この原料粉体b'にパラジウム3gを含む硝酸パラジウム水溶液を加え、混合し、その後、120℃で2時間乾燥し、粉碎し、500℃で2時間焼成し、原料粉体bを得た。粉体aとbをポールミルにより湿式粉碎して、水性スラリーを得、これに市販のコーデュライト質ハニカム担体（日本碍子製、横断面が1インチ平方当り、400個のガス流通セルを有し、直径3.3mm、長さ7.6mmL、体積6.5mL）を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次いで120℃で2時間乾燥した後、500℃で2時間焼成し、中間触媒（A'）を得た。この中間触媒（A'）を、カリウムを酸化カリウムとして10g含有する酢酸カリウム水溶液に浸漬した後、余剰の溶液を圧縮空気により吹き飛ばした。次いで120℃で2時間乾燥した後、500℃で2時間焼成し、完成触媒（A）を得た。この触媒（A）は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1g、パラジウム2g、活性アルミナ100g、酸化ジルコニア40g、酸化セリウム10g、酸化カリウム10gが担持されていた。

【0052】実施例2

実施例1において、粉体aを調製する際に、BET表面積100m²/gを有する活性アルミナ100gの代わりに、BET表面積150m²/gを有する、酸化ジルコニアを5%含有する活性アルミナ100gを用いる以外は実施例1と同様に行い、完成触媒（B）を得た。こ

10

の触媒（B）は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1g、パラジウム2g、活性アルミナ95g、酸化ジルコニア45g、酸化セリウム10g、酸化カリウム10gが担持されていた。

【0053】実施例3

実施例1において、粉体aを調製する際に、BET表面積100m²/gを有する活性アルミナ100gの代わりに、BET表面積150m²/gを有する、酸化チタン5%を含有する活性アルミナ100gを用いる以外は実施例1と同様に行い、完成触媒（C）を得た。この触媒（C）は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1g、パラジウム2g、活性アルミナ95g、酸化チタン5g、酸化ジルコニア40g、酸化セリウム10g、酸化カリウム10gが担持されていた。

【0054】実施例4

実施例1において、粉体aを調製する際に、BET表面積100m²/gを有する活性アルミナ100gの代わりに、BET表面積150m²/gを有する、酸化珪素5%を含有する活性アルミナ100gを用いる以外は実施例1と同様に行い、完成触媒（D）を得た。この触媒（D）は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1g、パラジウム2g、活性アルミナ95g、酸化珪素5g、酸化ジルコニア40g、酸化セリウム10g、酸化カリウム10gが担持されていた。

【0055】実施例5

実施例1において、粉体aを調製する際に、BET表面積100m²/gを有する活性アルミナ100gの代わりに、BET表面積100m²/gを有する酸化ジルコニア100gを用いる以外は実施例1と同様に行い、完成触媒（E）を得た。この触媒（E）は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1g、パラジウム2g、活性アルミナ95g、酸化ジルコニア140g、酸化セリウム10g、酸化カリウム10gが担持されていた。

【0056】実施例6

実施例1において、粉体aを調製する際に、BET表面積100m²/gを有する活性アルミナ100gの代わりに、BET表面積100m²/gを有する、アナターゼ型結晶構造を持つ酸化チタン100gを用いる以外は実施例1と同様に行い、完成触媒（F）を得た。この触媒（F）は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1g、パラジウム2g、酸化チタン100g、酸化ジルコニア40g、酸化セリウム10g、酸化カリウム10gが担持されていた。

【0057】実施例7

実施例1において、粉体aを調製する際に、BET表面積100m²/gを有する活性アルミナ100gの代わりに、BET表面積100m²/gを有する酸化珪素100gを用いる以外は実施例1と同様に行い、完成触媒（G）を得た。この触媒（G）は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1g、パラジウム2g、酸化珪素1

50

0.0 g、酸化ジルコニウム4.0 g、酸化セリウム1.0 g、酸化カリウム1.0 gが担持されていた。

【0058】実施例8

実施例1において、粉体b'を調製する際に、硝酸セリウム溶液と同時にランタンを酸化ランタンとして5 g含有する硝酸ランタン水溶液を加える以外は実施例1と同様に行い、完成触媒(H)を得た。この触媒(H)は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1 g、パラジウム2 g、活性アルミナ100 g、酸化ジルコニウム4.0 g、酸化セリウム1.0 g、酸化ランタン5 g、酸化カリウム1.0 gが担持されていた。

【0059】実施例9

実施例1において、カリウムを酸化カリウムとして1.0 g含有する酢酸カリウム水溶液の代わりに、カリウムを酸化カリウムとして2.0 g含有する酢酸カリウム水溶液を用いる以外は実施例1と同様に行い、完成触媒(I)を得た。この触媒(I)は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1 g、パラジウム2 g、活性アルミナ100 g、酸化ジルコニウム4.0 g、酸化セリウム1.0 g、酸化カリウム2.0 gが担持されていた。

【0060】実施例10

実施例1において、カリウムを酸化カリウムとして1.0 g含有する酢酸カリウム水溶液の代わりに、バリウムを酸化バリウムとして1.0 g含有する酢酸バリウム水溶液を用いる以外は実施例1と同様に行い、完成触媒(J)を得た。この触媒(J)は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1 g、パラジウム2 g、活性アルミナ100 g、酸化ジルコニウム4.0 g、酸化セリウム1.0 g、酸化バリウム1.0 gが担持されていた。

【0061】実施例11

実施例1において、カリウムを酸化カリウムとして1.0 g含有する酢酸カリウム水溶液の代わりに、カリウムを酸化カリウムとして1.0 gの酢酸カリウムおよびバリウムを酸化バリウムとして1.0 g含有する酢酸バリウムの混合水溶液を用いる以外は実施例1と同様に行い、完成触媒(K)を得た。この触媒(K)は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1 g、パラジウム2 g、活性アルミナ100 g、酸化ジルコニウム4.0 g、酸化セリウム1.0 g、酸化カリウム1.0 g、酸化バリウム1.0 gが担持されていた。

【0062】比較例1

実施例1で用いた活性アルミナ100 gに白金1 gを含む硝酸白金水溶液とロジウム0.2 gを含む硝酸ロジウム溶液を加え、混合し、120°Cで2時間乾燥し、500°Cで2時間焼成し、粉体sを得た。この粉体sをボールミルにより、湿式粉碎して水性スラリーを得た。これに実施例1と同様のコーチェライト質ハニカム担体を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次いで120°Cで2時間乾燥した後、500°Cで2時間焼成し、完成触媒(S)を得た。触媒(S)は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1 g、ロジウム0.2 g、活性アルミナ100 g、酸化ジルコニウム4.0 g、酸化セリウム1.0 gが含有されていた。

ニカム触媒体積1リットル当たり白金1 g、ロジウム0.2 g、活性アルミナ100 gが含有されていた。

【0063】比較例2

比較例1において、スラリーを調製する際に、実施例1で調製した粉体b'を加える以外は比較例1と同様に行い、完成触媒(T)を得た。触媒(T)は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1 g、ロジウム0.2 g、活性アルミナ100 g、酸化ジルコニウム4.0 g、酸化セリウム1.0 gが含有されていた。

【0064】比較例3

比較例2の触媒(T)を、カリウムを酸化カリウムとして1.0 g含有する酢酸カリウム水溶液に浸漬した後、余剰の溶液を圧縮空気により吹き飛ばした。次いで120°Cで2時間乾燥した後、500°Cで2時間焼成し、完成触媒(U)を得た。触媒(U)は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1 g、ロジウム0.2 g、活性アルミナ100 g、酸化ジルコニウム4.0 g、酸化セリウム1.0 g、酸化カリウム1.0 gが含有されていた。

【0065】比較例4

- 20 実施例1において、水性スラリーを調製する際に、粉体b'の代わりに粉体b'を用いる以外は実施例1と同様に行い、完成触媒(V)を得た。触媒(V)は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1 g、活性アルミナ100 g、酸化ジルコニウム4.0 g、酸化セリウム1.0 g、酸化カリウム1.0 gが含有されていた。

比較例5

- 実施例1において、水性スラリーを調製する際に、粉体a'の代わりに活性アルミナ100 gを用いる以外は実施例1と同様に行い、完成触媒(W)を得た。触媒(W)は、ハニカム触媒体積1リットル当たりパラジウム2 g、活性アルミナ100 g、酸化ジルコニウム4.0 g、酸化セリウム1.0 g、酸化カリウム1.0 gが含有されていた。

【0066】比較例6

- BET表面積100 m²/gを有する活性アルミナ100 gに白金1 gを含むジニトロジアミノ白金硝酸水溶液とパラジウム3 gを含む硝酸パラジウム水溶液を加え、混合し、120°Cで2時間乾燥し、粉碎し、500°Cで2時間焼成し、原料粉体wを得た。この粉体wと実施例40 (1)で調製した粉体b'をボールミルにより湿式粉碎して、水性スラリーを得た。これに実施例1と同様のコーチェライト質ハニカム担体を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次いで120°Cで2時間乾燥した後、500°Cで2時間焼成し、中間触媒(X')を得た。この中間触媒(X')を、カリウムを酸化カリウムとして1.0 g含有する酢酸カリウム水溶液に浸漬した後、余剰の溶液を圧縮空気により吹き飛ばした。次いで120°Cで2時間乾燥した後、500°Cで2時間焼成し、完成触媒(X)を得た。この触媒(X)は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1 g、パラジウム2 g、活性アルミナ100 g、酸化ジルコニウム4.0 g、酸化セリウム1.0 g、酸化カリウム1.0 gが含有されていた。

ジウム2 g、活性アルミナ100 g、酸化ジルコニウム40 g、酸化セリウム10 g、酸化カリウム10 gが担持されていた。

【0067】比較例7

実施例1で得られた原料粉体b'に、白金1 gを含むジニトロジアミノ白金硝酸水溶液とパラジウム3 gを含む硝酸パラジウム水溶液を加え、混含し、120°Cで2時間乾燥し、粉碎し、500°Cで2時間焼成し、原料粉体yを得た。粉体yと、BET表面積100 m²/gを有する活性アルミナ100 gをボールミルにより湿式粉碎して、水性スラリーを得、実施例1と同様のコーチェライト質ハニカム担体を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次いで120°Cで2時間乾燥した後、500°Cで2時間焼成し、中間触媒(Y')を得た。この中間触媒(Y')を、カリウムを酸化カリウムとして10 g含有する酢酸カリウム水溶液に浸漬した後、余剰の溶液を圧縮空気により吹き飛ばした。次いで、120°Cで2時間乾燥した後、500°Cで2時間焼成し、完成触媒(Y)を得た。この触媒(Y)は、ハニカム触媒体積1リットル当たり白金1 g、パラジウム2 g、活性アルミナ100 g、酸化ジルコニウム40 g、酸化セリウム10 g、酸化カリウム10 gが担持されていた。

【0068】比較例8

市販のZSM-5型ゼオライト(SiO₂/Al₂O₃比80)100 gに純水400 gを加え、98°Cで2時間攪拌した後、80°Cで0.2モル/リットルの銅アミニン錯体水溶液をゆっくりと滴下した。滴下されたゼオライトをろ過し、十分に洗浄した後、120°Cで24時間乾燥した。この得られた粉体をボールミルにより湿式粉碎して水性スラリーを得た。これに実施例1と同様のコーチェライト質ハニカム担体を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次いで、120°Cで2時間乾燥した後、500°Cで2時間焼成し、完成触媒(Z)を得た。この触媒はZSM-5型ゼオライトに対して銅が5.6重量%担持されていた。

【0069】実施例1～8および比較例1、2で調製した触媒(A)～(X)，(S)～(Z)について下記の初期性能テストおよび経時性能テストを行った。

【0070】

【表1】

【反応ガス組成】

ガス組成	1 (リーン)	2 (リッチ)
プロピレン	5000 ppmC ₁	5000 ppmC ₁
CO	0.3 %	3 %
NO	600 ppm	600 ppm
O ₂	15 %	0.5 %
CO ₂	6 %	13 %
H ₂ O	10 %	10 %
N ₂	Balance	Balance
SO ₂	10 ppm	10 ppm

* 【0071】【初期性能】各触媒を以下の性能評価方法1、2にて評価した。得られた結果を表2及び3に示す。

【0072】【性能評価方法1】直径34.5 mm、長さ300 mmのステンレス反応管に触媒を充填した後、上記組成の反応ガスを、ガス組成1を60秒、ガス組成2を10秒のサイクルを繰り返すように、空間速度40000 H⁻¹の条件で導入した。触媒床入口温度350°Cで3サイクル分の平均HC、CO、NOx浄化率を測定して触媒性能を評価した。得られた初期性能の結果を表2に示す。

【0073】

【表2】

	初期性能(浄化率: %)		
	HC	CO	NOx
A	94	97	92
B	92	96	95
C	91	93	94
D	95	98	93
E	91	92	96
F	90	93	93
G	88	86	88
H	95	98	95
I	89	92	99
J	96	98	97
K	91	93	95
S	95	96	30
T	96	98	33
U	89	87	62
V	88	83	71
W	80	71	42
X	90	89	75
Y	78	73	55
Z	50	40	35

【0074】【耐久性能テスト2】各触媒をマルチコンバーターに充填し、この充填触媒床に市販のリーンバー30エンジンのクルージング時の排気ガス(A/F=20)を、空間速度(S.V.)160000Hr⁻¹、触媒床温度700°Cの条件下で20時間通した。その後、上記初期性能テストと同様に行い、NOx浄化率を測定して触媒性能を評価した。得られた経時性能の結果を表3に示す。

【0075】*

* 【表3】

	経時性能(浄化率: %)		
	HC	CO	NOx
A	90	92	88
B	90	90	90
C	90	90	89
D	92	92	91
E	85	89	90
F	86	87	88
G	85	80	85
H	91	93	92
I	85	89	93
J	93	96	93
K	90	91	90
S	93	94	20
T	94	96	28
U	80	82	55
V	85	79	63
W	73	69	33
X	88	85	69
Y	72	68	43
Z	5	5	5

【0076】

【発明の効果】本発明の触媒によれば、希薄燃焼エンジンの排気ガス中の窒素酸化物、炭化水素、一酸化炭素を、同時に、もしくは蓄積／分解を繰り返して浄化することができる。

【0077】本発明の触媒の製造方法によれば、極めて容易に希薄燃焼エンジンの排気ガスの浄化に適する触媒の製造方法を提供できる。

フロントページの続き

(71)出願人 395016659

65 CHALLENGER ROAD R
IDGEFIELD PARK, NEW
JERSEY 07660 U. S. A.

(72)発明者 堀 正雄

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

*

※ (72)発明者 堀内 真

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

F ターム(参考) 4D048 AA02 AA06 AA18 AB03 BA01Y
BA03X BA06Y BA07X BA08X
BA10X BA14X BA15X BA18X
BA19X BA30X BA31X BA41X
BB01 BB02 EA04
4G069 AA01 AA03 AA08 BA01A
BA01B BA02A BA04A BA04B
BA05A BA05B BA06A BA13A
BA13B BB06A BB06B BC01A
BC02A BC03A BC03B BC04A
BC05A BC06A BC08A BC08B
BC10A BC11A BC12A BC13A
BC38A BC38B BC42A BC42B
BC43A BC43B BC72A BC72B
BC75A BC75B CA03 CA10
CA13 DA06 EA01Y EA18
EC03Y ED06 ED07

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成13年10月30日(2001.10.30)

【公開番号】特開2000-117106(P2000-117106A)

【公開日】平成12年4月25日(2000.4.25)

【年通号数】公開特許公報12-1172

【出願番号】特願平10-293852

【国際特許分類第7版】

B01J 23/58 ZAB

B01D 53/94

B01J 21/16

【F I】

B01J 23/58 ZAB A

21/16 A

B01D 53/36 102 B

102 H

【手続補正書】

【提出日】平成13年2月19日(2001.2.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、 b) パラジウムを一部または全体に担持したセリウム含有酸化物と、 c) アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物とを含有することを特徴とする希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記アルカリ金属及び／またはアルカリ土類金属が、前記白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物および前記パラジウムを一部または全体に担持したセリウム含有酸化物との混合物の一部又は全体に担持または混合されている、請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 前記構成成分a), b), c) が、耐火性三次元構造体に被覆されている請求項1または請求項2に記載の触媒。

【請求項4】 a) 白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、 b) パラジウムを一部または全体に担持したセリウム含有酸化物と、 c) アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物とを粉碎、混合したものを、 1) 三次元構造体に成形するか、 2) または耐火性三次元構造体に被覆することを特徴とする希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項5】 a) 白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、 b) パラジウムを一部または全体に担持したセリウム含有酸化物を粉碎、混合したものを、 1) 三次元構造体に成形するか、 2) または耐火性三次元構造体に被覆した後に、 c) アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物の塩を得られた被覆物に担持することを特徴とする希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒の製造方法。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-117106

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

B01J 23/58

B01D 53/94

B01J 21/16

(21)Application number : 10-293852

(71)Applicant : ICT:KK

INTERNATL CATALYST TECHNOL INC

(22)Date of filing : 15.10.1998

(72)Inventor : Hori Masao

Horiuchi Makoto

(54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST FOR LEAN BURN ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve high temperature heat resistance and poisoning resistance while a removal efficiency of NOx is raised by preparing an exhaust gas cleaning catalyst by adding a refractory inorganic oxide supporting platinum, a cerium containing oxide supporting palladium, and alkali metal compounds or the like. **SOLUTION:** An exhaust gas cleaning catalyst which is suitably used for a lean burn gasoline engine of an automobile is manufactured by forming in a three dimensional structure a product made by grinding and mixing a refractory inorganic oxide supporting partly or wholly platinum, a cerium-containing oxide partly or wholly supporting palladium, and alkali metal compounds and/or alkali earth metal compounds, or by coating a refractory three dimensional structure with the product. As the refractory inorganic oxide to be used, aluminum, zirconium, titanium or silicon or the like are mentioned. Further, as the cerium-containing oxide, cerium oxide, cerium, zirconium, yttrium or the like are mentioned.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a) A catalyst for exhaust gas purification for lean-burn engines characterized by containing a fireproof inorganic oxide which supported platinum to a part or the whole, a cerium content oxide which supported b palladium to a part or the whole, and c alkali metal compound and/or an alkaline earth metal compound.

[Claim 2] A catalyst according to claim 1 which is the mixture of a multiple oxide of an element of an oxide of at least one sort of elements chosen from an element group which said fireproof inorganic oxide becomes from aluminum, a zirconium, titanium, and silicon some kinds, or an oxide of some kinds of elements.

[Claim 3] A catalyst according to claim 1 or 2 which is a composite and/or mixture with an oxide of one or more sorts of elements chosen from a group which said cerium content oxide becomes from a cerium oxide, a zirconium and an yttrium, and rare earth elements (except for a cerium).

[Claim 4] A catalyst given in any 1 term of claims 1-3 which is an oxide of at least one sort of elements chosen from an element group which said alkali metal and/or alkaline earth metal become from sodium, a potassium, a rubidium, caesium, beryllium, magnesium, strontium, and barium, or its mixture.

[Claim 5] A catalyst given in any 1 term of claims 1-4 currently supported or mixed by a part or the whole of mixture with a cerium content oxide with which said alkali metal and/or alkaline earth metal supported a fireproof inorganic oxide which supported said platinum to a part or the whole, and said palladium to a part or the whole.

[Claim 6] A catalyst given in any 1 term of claims 1-5 with which said constituents a, b, and c are covered by fireproof three-dimensional structure object.

[Claim 7] a) A manufacture method of a catalyst for exhaust gas purification for lean-burn engines characterized by fabricating what ground and mixed a fireproof inorganic oxide which supported platinum to a part or the whole, a cerium content oxide which supported b palladium to a part or the whole, and c alkali metal compound and/or an alkaline-earth-metal compound on 1 three-dimensional structure object, or covering it on 2 or a fireproof three-dimensional structure object.

[Claim 8] a) A manufacture method of a catalyst for exhaust gas purification for lean-burn engines characterized by supporting to a coating which was able to obtain a salt of c alkali metal compound and/or an alkaline-earth-metal compound after fabricating what ground and mixed a fireproof inorganic oxide which supported platinum to a part or the whole, and a cerium content oxide which supported b palladium to a part or the whole on 1 three-dimensional structure object or covering it on 2 or a fireproof three-dimensional structure object.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the catalyst for purification and its manufacture method of exhaust gas of the lean combustion type gasoline engine mainly used as driver Seki of an automobile.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in driver Seki, such as an automobile, installation of a lean combustion type gasoline engine is considered for the improvement in fuel consumption. In this case, it is operated in the condition with the superfluous amount of air installation to a fuel at the time of fixed-speed operation for the improvement in fuel consumption. In the conventional gasoline engine, an air-fuel ratio (the weight ratio of a fuel and air: henceforth A/F) is operated before and behind 14.6. Since this ratio is called theoretical air fuel ratio and the oxygen and the oxide-ed in a fuel have an amounts [stoichiometric] relation, when perfect combustion is performed, an unburnt material and oxygen do not remain in exhaust gas.

[0003] Conventionally, various kinds of catalysts have been examined for engine exhaust gas purification. Among these, the so-called three way component catalyst which removes a hydrocarbon, a carbon monoxide, and nitrogen oxides to coincidence near theoretical air fuel ratio is not taken into consideration about the nitrogen-oxides decontamination capacity in a superfluous oxidizing atmosphere. For this reason, in the lean combustion type gasoline engine used as a hyperoxia ambient atmosphere, purification of nitrogen oxides is difficult at the time of fixed-speed transit.

[0004] Moreover, among internal combustion engines, in a diesel power plant and a boiler, when removing nitrogen oxides, the method using reducing agents, such as ammonia, hydrogen, or a carbon monoxide, is common. However, in this method, there is a problem that special equipment is needed for recovery of an unreacted reducing agent and processing.

[0005] recently, the method using the NOx decomposition catalyst which consists of crystalline aluminosilicate containing a copper ion as the removal method of nitrogen oxides is propose -- **** (JP,60-125250,A, U.S. Pat. No. 4,297,328 number specification) -- it is show that a nitrogen monoxide (NO) can only decompose this into nitrogen (N2) and oxygen (O2) -- **** -- it is difficult not to pass but to remove nitrogen oxides effectively under actual exhaust gas conditions.

[0006] Moreover, if a copper content catalyst is used for the bottom of existence of a hydrocarbon under an oxidizing atmosphere and exhaust gas is processed to JP,63-100919,A, the reaction of NOx and a hydrocarbon will be preferentially promoted by it, and it is indicated that NOx can remove efficiently. The method of it being supposed that the hydrocarbon contained in exhaust gas or the hydrocarbon added if needed from the exterior is sufficient the hydrocarbon used in this method, and removing NOx, making it to contact exhaust gas for a copper content catalyst first as that concrete mode, and contact subsequently to an oxidation catalyst, and removing a hydrocarbon, a carbon monoxide, etc. is also indicated. However, this method has a high temperature which can remove nitrogen oxides, and there are few those effects at the time of low temperature.

[0007] Furthermore, since NOx resolvability ability will fall if the above-mentioned catalyst is inferior to thermal resistance and it is put to hot exhaust gas, when the above-mentioned catalyst is arranged to juxtaposition as this cure and exhaust gas becomes an elevated temperature, the method of making it bypass to an oxidation catalyst or three way component catalyst side is indicated (JP,1-171625,A).

[0008] International public presentation WO The method of introducing a reducing substance intermittently and removing the nitrogen oxides in exhaust gas is indicated using the catalyst which becomes a No. 94/25143 official

report from the catalytic activity component which consists of a compound of noble metals, such as platinum, palladium, and a rhodium, alkali metal, such as a lithium, sodium, and calcium, and alkaline earth metal, and a fireproof inorganic oxide. This method only indicates the condition of having mixed the catalytic activity component to homogeneity, without carrying out localization to a fireproof inorganic-acid-ized lifter.

[0009] It becomes JP,8-117600,A from alumina ****, noble-metals ***** which consists of Seria by which catalyst noble metals were ****(ed), and the NOx absorber which consists of alkali metal, alkaline earth metal, rare earth elements, etc., and the catalyst for exhaust gas purification with which this noble-metals ***** and an NOx absorber are distributed by homogeneity at this alumina ***** is indicated. All noble metals are ****(ed) by Seria with this catalyst.

[0010] Although various catalysts are proposed, the present condition is that the catalyst for nitrogen-oxides decomposition which carried out decomposition removal of NOx in the exhaust gas of a lean-burn engine efficiently, and was moreover excellent in elevated-temperature thermal resistance is not developed.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the catalyst for nitrogen-oxides removal which removes NOx efficiently and has the outstanding elevated-temperature thermal resistance and poisoning-proof nature, and its manufacture method.

[0012]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out wholeheartedly a catalyst for exhaust gas purification of a lean-burn engine containing a fireproof inorganic oxide which supported a platinum, a cerium content oxide which supported b palladium, and c alkali metal compound and/or an alkaline earth metal compound as a result of research, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0013] Moreover, the purpose of this invention is attained by the manufacture method of a catalyst for exhaust gas purification of a lean-burn engine characterized by fabricating what ground and mixed a fireproof inorganic oxide which supported a platinum to a part or the whole, a cerium content oxide which supported b palladium to a part or the whole, and c alkali metal compound and/or an alkaline-earth-metal compound on 1 three-dimensional structure object, or covering it on 2 or a fireproof three-dimensional structure object.

[0014] Furthermore, a fireproof inorganic oxide with which the purpose of this invention supported a platinum to a part or the whole, b) A cerium content oxide which supported palladium to a part or the whole is ground. After fabricating a mixed thing on 1 three-dimensional structure object or covering it on 2 or a fireproof three-dimensional structure object, it is attained by the manufacture method of a catalyst for exhaust gas purification of a lean-burn engine characterized by supporting a salt of c alkali metal compound and/or an alkaline earth metal compound.

[0015]

[Embodiment of the Invention] NO₂ which adsorbed NO₂ while oxidizing NOx, such as HC, CO and NO, and N₂O, under oxidation conditions, and adsorbed HC in exhaust gas as a reducing agent under reduction conditions in purification of the exhaust gas of a lean-burn engine according to the catalyst of this invention While returning or decomposing, CO is oxidized using the oxygen to which it stuck, and said exhaust gas can be purified. In order to reduce NOx, for example, it repeats short-time reducing atmosphere, about 2 - 5 seconds of reduced condition are [an oxidation state] desirable, although the amount of air installation is usually operated by the superfluous oxidation state to a fuel here for the improvement in fuel consumption to 60 seconds.

[0016] The exhaust gas of a lean-burn engine has the desirable exhaust gas used by air / fuel (A/F) ratio at least 15 or more at the time of low-speed transit, and it is more desirable that it is the exhaust gas exhausted in the condition of carrying out repeat fluctuation near stoichiometry and of Lean further.

[0017] a) As a fireproof inorganic oxide which uses platinum for the fireproof inorganic oxide which ****(ed) to a part or the whole If it is usually used as catalyst support except for a cerium oxide Any are sufficient. For example, activated aluminas, such as alpha-alumina, or gamma, delta, eta, theta, Although a titania or a zirconia, a titania, oxidation silicon or these multiple oxides, for example, an alumina-titania, an alumina-zirconia, a titania-zirconia, etc. can be used desirable -- aluminum, a zirconium, titanium or the oxide of silicon, multiple oxides, or such mixture -- it is an activated alumina especially preferably. When ****(ing) platinum in part, the fireproof inorganic oxide which does not contain platinum to a maximum of 20 % of the weight may be included to the weight of the fireproof inorganic oxide containing platinum.

[0018] Although especially limitation will not be carried out as platinum if catalytic activity is presented, a platinum metal, a platinic acid ghost, platinum black, etc. can be illustrated.

[0019] Moreover, it usually has [these fireproof inorganic oxides] desirable BET surface area 5-500m² / g, and that it is the range of 50-200m² / g preferably.

[0020] Although what is necessary is just to **** platinum to homogeneity at some fireproof inorganic oxides or the whole, the viewpoint of dispersibility to its homogeneity **** is usually more desirable.

[0021] Usual and the 0.1-20g per 1l. of completion catalysts of the 0.5-10g of the amount of the platinum used are 1-5g most preferably. Since sufficient oxidation activity will not be acquired in proportion to the amount used if sufficient oxidation activity after the first stage and durability is not acquired in less than 0.1g but the amount used exceeds another side and 20g, it is not desirable. The amount of the fireproof inorganic oxide used has 100-300g most preferably desirable [moreover,] 50-400g preferably usual and 10-500g per 1l. of completion catalysts. If there is a possibility that platinum cannot fully distribute [the amount used] by less than 10g, but platinum may condense and another side and 500g are exceeded, it is not desirable from un-arranging -- the density of platinum becomes low, sufficient oxidation activity is not acquired but the pressure loss of exhaust air becomes high further -- arising. Here, when the catalyst component itself is cast and a constituent is ****(ed) [and] on a fireproof three-dimensional structure object on the basis of the volume of the molding object itself, it is displayed as the amount of the constituent used per 1l. of completion catalysts on the basis of the volume of a three-dimensional structure object.

[0022] The component which has the oxidation activity used by this invention is NO₂ by mainly contacting the exhaust gas containing NO_x under an oxidizing atmosphere about NO, N₂O, etc. which exist at a rate high as an NO_x component in exhaust gas. The role oxidized or activated is borne.

[0023] b) Although the mixture of the oxides which consist of one or more sorts of elements chosen from the group which consists of cerium oxide independence and a cerium, a zirconium and an yttrium, and rare earth elements (except for a cerium) as a cerium content oxide which uses palladium for the cerium content oxide which ****(ed) to a part or the whole, those mixture, a multiple oxide or an oxide, and a multiple oxide is mentioned, a heat-resistant viewpoint to a cerium-zirconium multiple oxide is desirable especially. When ****(ing) palladium in part, the cerium content oxide which does not contain palladium to a maximum of 50 % of the weight may be included to the weight of the cerium content oxide containing palladium. When combining a cerium and other materials, the range of per [20-400g] cerium 100g is desirable as an oxide. It is because it becomes impossible for adsorption of the oxygen of cerium oxide and emission ability to fully demonstrate when it separates from this range. Here, a scandium, a lanthanum, PURASEOJIUMU, neodymium, etc. can be illustrated as rare earth elements.

[0024] Although especially limitation will not be carried out as palladium if catalytic activity is presented, a palladium metal, a palladium oxide, palladium black, etc. can be illustrated.

[0025] As for BET surface area, it is [the oxide of a zirconium, an yttrium, and rare earth elements (except for a cerium)] usually moreover, desirable respectively 1-300m² / g, and that it is the range of 10-150m² / g preferably.

[0026] Although what is necessary is just to **** palladium to homogeneity at some cerium content oxides or the whole, the viewpoint of dispersibility to its homogeneity **** is usually more desirable.

[0027] Usual and the 0.1-50g per 1l. of completion catalysts of the 0.5-30g of the amount of the palladium used are 1-20g most preferably. Since sufficient oxidation reduction activity will not be acquired in proportion to the amount used if sufficient oxidation reduction activity after the first stage and durability is not acquired in less than 0.1g but the amount used exceeds another side and 50g, it is not desirable. The amount of the cerium content oxide used has 5-100g most preferably desirable [moreover,] 1-200g preferably usual and 0.5-500g per 1l. of completion catalysts. If palladium cannot fully distribute, and cannot fully adsorb oxygen but the amount used exceeds another side and 500g in less than 0.5g, since un-arranging -- the density of palladium becomes low, sufficient reduction activity is not acquired but the pressure loss of exhaust air becomes high further -- will arise, it is not desirable.

[0028] The reduction component used by this invention is mainly NO₂ to which it stuck under reducing atmosphere. While returning or decomposing by using as a reducing agent HC contained in exhaust gas, the role which oxidizes using the oxygen which adsorbed in Seria CO contained in exhaust gas is borne. Moreover, noble metals, such as a rhodium, oxidize easily in an oxygen ambient atmosphere, and serve as an oxide, if they are used with Seria which has the operation which there is a possibility of deactivating easily, and adsorbs especially oxygen and emits catalytic activity, its probability with oxygen to contact will increase, and the orientation is strong. However, in the catalyst of this invention, since only the palladium which has the elevated-temperature resistance over oxygen as noble metals is used, there is also little fear of deactivation of a catalyst.

[0029] c) As an alkali metal compound and/or an alkaline-earth-metal compound, they are oxidation, NO_x by which activity was carried out, especially NO₂. Although especially limitation will not be carried out if it has the capacity to adsorb, at least one sort of oxides chosen from the element group which consists of sodium, a potassium, a rubidium, caesium, beryllium, magnesium, strontium, and barium, or those mixture are desirable.

[0030] The amount of an alkali metal compound and/or the alkaline-earth-metal compound used has 1-most preferably desirable 100g 0.5-150g preferably usual and 0.1-200g per 1l. of completion catalysts. The amount used is NO₂ under

oxidation conditions at less than 0.1g. It cannot fully adsorb. Moreover, under reduction conditions, the oxidation activity of palladium cannot fully be controlled. If CO and HC oxidize preferentially and another side and 200g are exceeded, since un-arranging -- a large next door falls [control of the oxidation activity by palladium], oxidation activity falls [CO and HC], the purification activity of NOx also falls further, and the pressure loss of exhaust air becomes high further -- will arise, it is not desirable.

[0031] NO₂ used by this invention The component to which it sticks is mainly NO₂ oxidized or activated under the oxidizing atmosphere. The role to which it sticks is borne.

[0032] NO₂ to which it stuck Measurement of the amount of adsorption can be checked by the following preliminary experiment, for example. The amount of adsorption can be measured in a direct internal combustion engine under the condition processed using the catalyst of this invention in the equipment on the desk imitating the temperature of the exhaust gas from an internal combustion engine, a presentation, a flow rate, etc. (method given in an international public presentation WO No. 94/25143 official report etc.).

[0033] Specified quantity restoration of the catalyst which first starts the catalyst packed bed which installed the analyzer of nitrogen oxides in the front and back at this invention is carried out. Subsequently, a sink and after making it stabilized enough, the mixed gas of the oxygen set as the exhaust gas temperature and the flow rate under the service condition of a catalyst and nitrogen is changed to the gas which contains concentration for the nitrogen oxides under the service condition of a catalyst, and is introduced into a catalyst packed bed. It measures continuously until change of nitrogen-oxides concentration stops arising with the analyzer of the nitrogen oxides installed behind the catalyst packed bed, and a difference can be integrated and nitrogen-oxides concentration of the front of a catalyst packed bed and back can be made into the nitrogen-oxides amount of adsorption of a catalyst with this amount.

[0034] There are some which disassemble nitrogen oxides depending on a catalyst at the time of measurement of the amount of adsorption of nitrogen oxides, since such adsorption measurement about a catalyst cannot be based on the concentration of the nitrogen oxides ahead of a catalyst packed bed, it replaces with it and the nitrogen oxides behind a catalyst packed bed compute the amount of adsorption to said this appearance using the value which shows a stationary value at the time of measurement of the above-mentioned amount of adsorption.

[0035] It is desirable that the fireproof inorganic oxide which ****(ed) a platinum to a part or the whole, and the cerium content oxide which ****(ed) b palladium to a part or the whole carry out distributed mixing at homogeneity, and c alkali metal compound and/or an alkaline-earth-metal compound are further ****(ed) by a part or the whole of a and b, and the relation of the above-mentioned catalyst components a, b, and c is NO₂ especially. It is more desirable for the whole to **** from a viewpoint of surface coverage.

[0036] the amount a, b, and c of the catalyst component used -- usually -- 100-300g 50-500g per 1l. of completion catalysts is 150-250g most preferably. Since sufficient catalytic activity will not be acquired in proportion to the amount used but it will produce un-arranging, such as pressure loss of exhaust air, if sufficient catalyst engine performance after the first stage and durability is not obtained in less than 50g but the amount used exceeds another side and 300g, it is not desirable.

[0037] Usually, if the concrete mode of the catalyst used for this invention is shown, it is the method of fabricating the (1) catalyst itself a predetermined configuration, for example, a globular shape, and in the shape of a cylinder, and using it and the support called (2) refractoriness three-dimensional structure object, for example, honeycomb monolith support, form-like support, corrugated support, etc., and the quality of the material will have a desirable thing made from the product made from a ceramic, and metal, and the method of covering and using a constituent for this etc. will be mentioned.

[0038] Hereafter, how to prepare a catalyst is indicated.

[0039] (1) the case where the catalyst constituent itself is made into a catalyst -- (**) -- the method of fabricating to a cylinder and spherical ** and making it into a catalyst, after mixing a catalyst constituent enough, and (**) -- after fabricating a fireproof inorganic substance in a predetermined configuration (for example, spherical or cylindrical) beforehand, there is the method of covering catalyst material etc.

[0040] (2) When using an integral-construction object or inactive minerals support ("henceforth an integral-construction object etc."), put in and carry out wet grinding of the (b) catalyst constituent to a ball mill etc. collectively, consider as an aquosity slurry, carry out wet grinding of the method and (b) refractoriness inorganic oxide which immerse and calcinate [dry and] an integral-construction object etc. with a ball mill etc., consider as an aquosity slurry, and immerse and calcinate [dry and] an integral-construction object etc. Subsequently, there is a method of being immersed in alkali metal and/or the aqueous solution of alkaline-earth-metal content, and drying and calcinating the integral-construction object which covered the fireproof inorganic oxide etc. Among these, the method of covering on an integral-construction object etc. is desirable.

[0041] As an integral-construction object etc., although a pellet type, honeycomb *****, etc. are mentioned, the honeycomb structure object of molding is desirable, for example, can really mention monolith honeycomb *****, metal honeycomb *****, plug honeycomb *****, etc.

[0042] As monolith *****, honeycomb **** especially made from cordierite, a mullite, alpha-alumina, a zirconia, a titania, phosphoric-acid titanium, aluminum titanate, a solid light, spodumene, aluminosilicate, magnesium silicate, etc. is desirable, and especially the thing of the quality of cordierite is [that what is necessary is just what is called ceramic honeycomb ****] usually desirable especially. In addition, what stainless steel, a Fe-Cr-aluminum alloy, etc. solved, and was used as the integral-construction object using the heat-resistant metal of oxidation-resistance nature is used.

[0043] These monolith **** is manufactured by the method of rolling and hardening the extrusion casting method and a sheet-like element etc. The forms of the gas passage opening (cel configuration) may be any of a hexagon, a quadrangle, a triangle, or a corrugation form. If cel densities (the number of cels / unit cross section) are 100-600 cel / square inch, they are fully usable and are 200-500 cel / square inch preferably.

[0044] In this invention, especially as a method of covering a constituent, although not limited, the usual impregnation method is used suitably.

[0045] First, after throwing in and carrying out impregnation of the fireproof inorganic oxide powder, such as an alumina of the specified quantity, to the aqueous solution containing salts, such as a nitrate of the platinum of the specified quantity, the fireproof inorganic oxide which dried at 80-250 degrees C, subsequently usually calcinated at the temperature of 300-850 degrees C for 0.5 to 5 hours, and ****(ed) platinum is obtained.

[0046] After throwing in and carrying out impregnation of the cerium content oxide powder, such as Seria of the specified quantity, and a multiple oxide of a zirconium, to the aqueous solution containing salts, such as a nitrate of the palladium of the specified quantity, independently, it usually dries at 80-250 degrees C, and the cerium content oxide which calcinated at the temperature of 300-850 degrees C for 0.5 to 5 hours, and subsequently usually ****(ed) palladium is obtained.

[0047] Furthermore, as an alkali metal compound and/or an alkaline earth metal compound, an oxide, a hydroxide, a carbonate, a nitrate, a nitrite, or acetate, such as barium, etc. can be used.

[0048] Add and carry out wet grinding of the water etc. at a predetermined rate, and the fine particles of the fireproof inorganic oxide which ****(ed) the obtained platinum, the cerium content oxide which ****(ed) palladium to a part or the whole and an alkali metal compound, and/or an alkaline-earth-metal compound are made into a slurry. After immersing fireproof three-dimensional structure objects, such as honeycomb ****, in this slurry and removing an excessive slurry, usually it dries at the temperature of 80-250 degrees C, it calcinates at 300-800 degrees C as occasion demands for 0.5 to 3 hours, and a completion catalyst is acquired.

[0049] Moreover, adjust the slurry of the fireproof inorganic oxide which ****(ed) the above-mentioned platinum, and the cerium content oxide which ****(ed) palladium, and apply to a honeycomb structure object and it dries. After that the integral-construction object which covered the fireproof inorganic oxide which calcinates as occasion demands and ****(ed) platinum, and the cerium content oxide which ****(ed) palladium An alkali metal compound and/or an alkaline-earth-metal compound, For example, after being immersed in aqueous solutions, such as carbonates, such as barium, a nitrate, a nitrite, or acetate, and carrying out specified quantity ****, you may calcinate according to desiccation and necessity.

[0050]

[Example] Although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not limited to these examples.

[0051] The dinitro diamino platinum nitric-acid aqueous solution which contains 1g of platinum in 100g of activated aluminas which have example 1BET surface area 100m² / g was added and ****(ed), after that, at 120 degrees C, it dried for 2 hours, ground, and calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the raw material fine particles a were obtained. On the other hand, the cerium-nitrate aqueous solution which contains 10g of ceriums by cerium oxide conversion was added and ****(ed) to 40g of zirconium oxide which has BET surface area of 80m² / g, after that, at 120 degrees C, it dried for 2 hours, ground, and calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and raw material fine-particles b' was obtained. The palladium nitrate aqueous solution which contains palladium 3g in this raw material fine-particles b' was added, and it mixed, and after that, at 120 degrees C, it dried for 2 hours, ground, and ******(ed) at 500 degrees C at 2:00, and the raw material fine particles b were obtained. After carrying out wet grinding of the fine particles a and b with the ball mill, obtaining the aquosity slurry and immersing the commercial nature honeycomb support of cordierite (the NGK Insulators make and the cross section have 400 gas flow cells per 1 inch square, and they are the diameter of 33mm, length 76mmL, and volume 65mL) in this, the excessive slurry was following******(ed) by the compressed air. Subsequently, after drying at 120 degrees C for 2 hours, question baking was carried out at 500 degrees

C at 2:00, and the middle catalyst (A') was acquired. After being immersed in the potassium acetate aqueous solution which contains 10g (A') of this middle catalyst by using a potassium as potassium oxide, the excessive solution was blown away by the compressed air. Subsequently, after drying at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the completion catalyst (A) was acquired. As for this catalyst (A), 1g [of platinum per honeycomb catalyst volume of 1l.] and palladium 2g, 100g of activated aluminas, 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 10g of potassium oxide were supported.

[0052] In example 2 example 1, when preparing fine particles a, except using 100g of activated aluminas which contain the oxidation zirconia which has BET surface area of 150m² / g 5% instead of 100g of activated aluminas which have BET surface area of 100m² / g, it carried out like the example 1 and the completion catalyst (B) was acquired. As for this catalyst (B), 1g [of platinum per honeycomb catalyst volume of 1l.] and palladium 2g, 95g of activated aluminas, 45g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 10g of potassium oxide were supported.

[0053] In example 3 example 1, when preparing fine particles a, except using 100g of activated aluminas containing 5% of titanium oxide which have BET surface area of 150m² / g instead of 100g of activated aluminas which have BET surface area 100m² / g, it carried out like the example 1 and the completion catalyst (C) was acquired. As for this catalyst (C), 1g [of platinum per honeycomb catalyst volume of 1l.] and palladium 2g, 95g of activated aluminas, 5g of titanium oxide, 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 10g of potassium oxide were *****(ed).

[0054] In example 4 example 1, when preparing fine particles a, except using 100g of activated aluminas containing 5% of oxidation silicon which has BET surface area of 150m² / g instead of 100g of activated aluminas which have BET surface area of 100m² / g, it carried out like the example 1 and the completion catalyst (D) was acquired. As for this catalyst (D), 1g [of platinum per honeycomb catalyst volume of 1l.] and palladium 2g, 95g of activated aluminas, 5g of oxidation silicon, 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 10g of potassium oxide were supported.

[0055] In example 5 example 1, when preparing fine particles a, except using 100g of zirconium oxide which has BET surface area of 100m² / g instead of 100g of activated aluminas which have BET surface area of 100m² / g, it carried out like the example 1 and the completion catalyst (E) was acquired. As for this catalyst (E), 1g [of platinum per honeycomb catalyst volume of 1l.] and palladium 2g, 140g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 10g of potassium oxide were supported.

[0056] In example 6 example 1, when preparing fine particles a, instead of 100g of activated aluminas which have BET surface area of 100m² / g, it carried out like the example 1 and the completion catalyst (F) was acquired except using 100g of titanium oxide with the anatase mold crystal structure which has BET surface area of 100m² / g. As for this catalyst (F), 1g [of platinum per honeycomb catalyst volume of 1l.] and palladium 2g, 100g of titanium oxide, 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 10g of potassium oxide were supported.

[0057] In example 7 example 1, when preparing fine particles a, except using 100g of oxidation silicon which has BET surface area of 100m² / g instead of 100g of activated aluminas which have BET surface area of 100m² / g, it carried out like the example 1 and the completion catalyst (G) was acquired. As for this catalyst (G), Platinum 1g and palladium 2g and 100g of oxidation silicon per honeycomb catalyst volume of 1l., 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 10g of potassium oxide were supported.

[0058] In example 8 example 1, when preparing fine particles b, except adding the lanthanum nitrate aqueous solution contained 5g by using a lanthanum as a lanthanum trioxide at a cerium-nitrate solution and coincidence, it carried out like the example 1 and the completion catalyst (H) was acquired. As for this catalyst (H), 1g [of platinum per honeycomb catalyst volume of 1l.] and palladium 2g, 100g of activated aluminas, 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, 5g of lanthanum trioxides, and 10g of potassium oxide were supported.

[0059] In the example 9 example 1, except using the potassium acetate aqueous solution which uses a potassium as potassium oxide and contains it 20g instead of the potassium acetate aqueous solution which uses a potassium as potassium oxide and contains it 10g, it carried out like the example 1 and the completion catalyst (I) was acquired. As for this catalyst (I), 1g [of platinum per Ha 2 cam catalyst volume of 1l.] and palladium 2g, 100g of activated aluminas, 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 20g of potassium oxide were supported.

[0060] In example 10 example 1, except using the barium acetate aqueous solution which uses barium as a barium oxide and contains it 10g instead of the potassium acetate aqueous solution which uses a potassium as potassium oxide and contains it 10g, it carried out like the example 1 and the completion catalyst (J) was acquired. As for this catalyst (J), 1g [of platinum per honeycomb catalyst volume of 1l.] and palladium 2g, 100g of activated aluminas, 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 10g of barium oxides were supported.

[0061] In the example 11 example 1, instead of the potassium acetate aqueous solution which uses a potassium as potassium oxide and contains it 10g, it carried out like the example 1 and the completion catalyst (K) was acquired by using a potassium as potassium oxide except using the mixed water solution of the barium acetate which uses 10g

potassium acetate and barium as a barium oxide, and contains them 10g. As for this catalyst (K), 1g [of platinum per honeycomb catalyst volume of 11.] and palladium 2g, 100g of activated aluminas, 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, 10g of potassium oxide, and 10g of barium oxides were supported.

[0062] The nitric-acid platinum aqueous solution which contains 1g of platinum in 100g of activated aluminas used in the example of comparison 1 example 1, and the nitric-acid rhodium solution containing Rhodium 0 and 2g were added, and it mixed, dried at 120 degrees C for 2 hours, and calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and fine particles s were obtained. With the ball mill, wet grinding of these fine particles s was carried out, and the aquosity slurry was obtained. After the same nature honeycomb support of cordierite as Example 1 was immersed in this, the excessive slurry was blown away by the compressed air. After drying at the 120 degree C of the following **** for 2 hours, it calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the completion catalyst (S) was acquired. 1g [of platinum per honeycomb catalyst volume of 11.] and rhodium 0.2g and 100g of activated aluminas contained the catalyst (S).

[0063] In the example 1 of example of comparison 2 comparison, when preparing a slurry, except adding fine-particles b' prepared in the example 1, it carried out like the example 1 of a comparison, and the completion catalyst (T) was acquired. 1g [of platinum per honeycomb catalyst volume of 11.] and rhodium 0.2g, 100g of activated aluminas, 40g of zirconium oxide, and 10g of cerium oxide contained the catalyst (T).

[0064] After being immersed in potassium acetate ***** which contains 10g (T) of catalysts of the example 2 of example of comparison 3 comparison by using a potassium as potassium oxide, the excessive solution was blown away by the compressed air. Subsequently, after drying at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the completion catalyst (U) was acquired. 1g [of platinum per honeycomb catalyst volume of 11.] and rhodium 0.2g, 100g of activated aluminas, 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 10g of potassium oxide contained the catalyst (U).

[0065] In the example of comparison 4 example 1, when preparing an aquosity slurry, except using fine-particles b' instead of fine particles b, it carried out like the example 1 and the completion catalyst (V) was acquired. 1g of platinum per honeycomb catalyst volume of 11., 100g of activated aluminas, 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 10g of potassium oxide contained the catalyst (V). In example of comparison 5 example 1, when preparing an aquosity slurry, except using 100g of activated aluminas instead of fine particles a, it carried out like the example 1 and completion catalyst <W was obtained. The catalyst (W) was contained in palladium 2g and 100g of activated aluminas per honeycomb catalyst volume of 11., 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 10g of potassium oxide.

[0066] The dinitro diamino platinum nitric-acid aqueous solution which contains 1g of platinum in 100g of activated aluminas which have example of comparison 6BET surface area of 100m² / g, and the palladium nitrate aqueous solution containing palladium 3g were added, and it mixed, and at 120 degrees C, it dried for 2 hours, ground, and calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the raw material fine particles w were obtained. Wet grinding of fine-particles b' prepared in this fine particles w and example (1) was carried out with the ball mill, and the aquosity slurry was obtained. After the same nature honeycomb support of cordierite as an example 1 was immersed in this, the excessive slurry was blown away by the compressed air. Subsequently, after drying at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the middle catalyst (X') was acquired. After being immersed in the potassium acetate aqueous solution which contains 10g (X') of this middle catalyst by using a potassium as potassium oxide, the excessive solution was blown away by the compressed air. Subsequently, after drying at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the completion catalyst (X) was acquired. As for this catalyst (X), Platinum 1g and palladium 2g and 100g of activated aluminas per 1l. of honeycomb catalyst *****, 40g of zirconium oxide, cerium oxide 10g, and 10g of potassium oxide were supported.

[0067] The dinitro diamino platinum nitric-acid aqueous solution which contains 1g of platinum in raw material fine-particles b' obtained in the example of comparison 7 example 1, and the palladium nitrate aqueous solution containing palladium 3g were added and ****(ed), and at 120 degrees C, it dried for 2 hours, ground, and calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the raw material fine particles y were obtained. After carrying out wet grinding of fine particles y and the 100g of the activated aluminas which have BET surface area of 100m² / g with the ball mill, obtaining the aquosity slurry and immersing the same nature honeycomb support of cordierite as an example 1, the excessive slurry was blown away by the compressed air. Subsequently, after drying at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the inside question catalyst (Y') was acquired. After being immersed in the potassium acetate aqueous solution which contains 10g (Y') of this middle catalyst by using a potassium as potassium oxide, the excessive solution was blown away by the compressed air. Subsequently, after drying at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the completion catalyst (Y) was acquired. As for this catalyst (Y), Platinum 1g and palladium 2g and 100g of activated aluminas per honeycomb catalyst volume of 1l., 40g of zirconium oxide, 10g of cerium oxide, and 10g of potassium oxide were supported.

[0068] After adding 400g of pure water to ZSM15 mold zeolite (SiO₂/aluminum₂O₃ ratio 80) 100g of example of comparison 8 marketing and ****(ing) at 98 degrees C for 2 hours, the 0.2 mols [l.] copper ammine complex aqueous solution was slowly dropped at 80 degrees C. After filtering the dropped zeolite and fully washing, it dried at 120 degrees C for 24 hours. Wet grinding of these obtained fine particles was carried out with the ball mill, and the aquosity slurry was obtained. After the same nature honeycomb support of cordierite as Example 1 was immersed in this, the excessive slurry was blown away by the compressed air. Subsequently, after drying at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the completion catalyst (Z) was acquired. As for this catalyst, copper was supported 5.6% of the weight to the ZSM-5 mold zeolite.

[0069] A following initial performance test and a following performance test with the passage of time were performed about (Catalyst A) - (X) and (S) - (Z) prepared in examples 1-8 and the examples 1 and 2 of a comparison.

[0070]

[A table 1]
(反応ガス組成)

ガス組成	1 (リーン)	2 (リッチ)
プロピレン	5000 ppmC ₁	5000 ppmC ₁
CO	0.3 %	3 %
NO	600 ppm	600 ppm
O ₂	15 %	0.5 %
CO ₂	6 %	13 %
H ₂ O	10 %	10 %
N ₂	Balance	Balance
SO ₂	10 ppm	10 ppm

[0071] [Initial engine performance] The following performance-evaluation methods 1 and 2 estimated each catalyst. The obtained result is shown in tables 2 and 3.

[0072] The [performance-evaluation method 1] It is space-velocity 40000Hr⁻¹ so that the gas presentation 1 may be repeated for the reactant gas of the above-mentioned presentation and the cycle of 10 seconds may be repeated for the gas presentation 2 for 60 seconds, after filling up a stainless steel coil with a diameter [of 34.5mm], and a length of 300mm with a catalyst. It introduced on conditions. The averages HC and CO for 3 cycles and the rate of NOx purification were measured with the catalyst-bed inlet temperature of 350 degrees C, and the catalyst engine performance was evaluated. The result of the obtained initial engine performance is shown in a table 2.

[0073]

[A table 2]

	初期性能 (浄化率 : %)		
	HC	CO	NOx
A	94	97	92
B	92	96	95
C	91	93	94
D	95	98	93
E	91	92	96
F	90	93	93
G	88	86	88
H	95	98	95
I	89	92	99
J	96	98	97
K	91	93	95
S	95	96	30
T	96	98	33
U	89	87	62
V	88	83	71
W	80	71	42
X	90	89	75
Y	78	73	55
Z	50	40	35

[0074] [Endurance ability test 2] The multi-converter was filled up with each catalyst and it let the exhaust gas at the time of the cruise of a commercial lean burn engine (A/F=20) pass under 700-degree C conditions whenever [space-velocity (S. V.) 160000Hr-1 and catalyst floor temperature] to this restoration catalyst bed for 20 hours. Then, it carried out like the above-mentioned initial performance test, the rate of NOx purification was measured, and the catalyst engine performance was evaluated. The result of the obtained engine performance with the passage of time is shown in a table 3.

[0075]

[A table 3]

	経時性能 (浄化率 : %)		
	HC	CO	NOx
A	90	92	88
B	90	90	90
C	90	90	89
D	92	92	91
E	85	89	90
F	86	87	88
G	85	80	85
H	91	93	92
I	85	89	93
J	93	96	93
K	90	91	90
S	93	94	20
T	94	96	28
U	80	82	55
V	85	79	63
W	73	69	33
X	88	85	69
Y	72	68	43
Z	5	5	5

[0076]

[Effect of the Invention] According to the catalyst of this invention, simultaneous recording/decomposition can be repeated and the nitrogen oxides in the exhaust gas of a lean-burn engine, a hydrocarbon, and a carbon monoxide can be purified.

[0077] According to the manufacture method of the catalyst of this invention, the manufacture method of a catalyst of being very easily suitable for purification of the exhaust gas of a lean-burn engine can be offered.

[Translation done.]